

USC 100  
DIALOG(R) File 350:Derwent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001178528 WPI Acc No: 74-52375V/29

XRAM Acc No: C74-V52375

High Germanium oxide or antimony oxide content glass - made by fusion  
on core of oxide particles derived from flame hydrolysis

Index Terms: ANTIMONY CONTENT CORE DERIVATIVE FLAME FUSE GERMANIUM GLASS  
HIGH HYDROLYSIS MADE OXIDE PARTICLE

Patent Assignee: (CORG) CORNING GLASS WORKS

Number of Patents: 008

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	(Basic)
DE 2364803	A	740711	7429	
NL 7400069	A	740708	7429	
FR 2213243	A	740906	7444	
JP 49099709	A	740920	7447	
CA 967173	A	750506	7521	
GB 1415141	A	751126	7548	
DE 2364803	B	790104	7902	

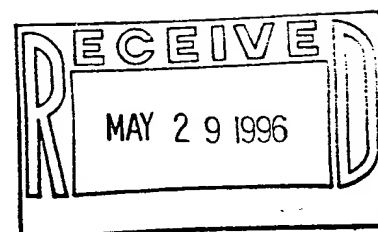
Reference 9  
~~JP 83003981~~ ~~B~~ ~~830124~~ ~~8307~~  
Priority Data (CC No Date): US 321109 (730104); US 675959 (760412)  
Abstract (Basic): Fused oxide glass contains >0.1% GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub> or  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and is not >1 pt. per 106 pts. of impurities. The pref.  
technique employed is deposition of flame hydrolysis produced oxide  
particles on a like material core which is then subjected to a  
fusion/sintering operation. The above method permits the prodn. of  
opt. transparent glass which was impossible to prepare up to now. The  
glass is used for optical fibre prodn. requiring high refractive index  
glass.

File Segment: CPI

Derwent Class: L01; P81; R21

Int Pat Class: C01B-019/00; C01B-025/12; C01B-033/12; C01G-017/02;  
C03C-003/12; G02B-005/16; C01G-030/00; C03B-019/06; C03B-020/00;  
C03B-037/00

Manual Codes (CPI/A-N): L01-A07A; L01-L05



⑫特許公報(B2)

昭58-3981

⑭公告 昭和58年(1983)1月24日

⑮ Int. Cl.

識別記号

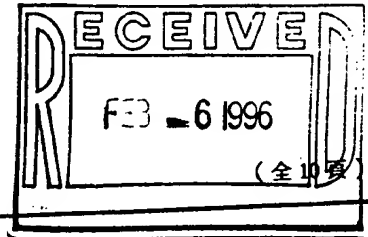
庁内整理番号

C 03 C 3/06  
C 03 B 19/06  
C 03 C 20/00  
C 03 C 3/12  
C 03 C 3/30  
C 01 B 19/00  
C 01 G 17/02  
C 03 B 37/00  
G 02 B 5/14

101

6674-4G  
7344-4G  
7344-4G  
6674-4G  
6674-4G  
7508-4G  
7508-4G  
6977-4G  
7202-4G  
6602-4G  
7529-2H

発明の数 2



⑯非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を製造する方法

⑰特 願 昭49-4545

⑱出 願 昭48(1973)12月27日

⑲公 開 昭49-99709

⑳昭49(1974)9月20日

優先権主張 ㉑1973年1月4日㉒米国(US)

㉓321109

㉔発 明 者 ピーター・チャールズ・シユルツ 10  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ベ  
インテッドポスト・スコット・ロ  
ード9475

㉕出 願 人 コーニング・グラス・ワークス  
アメリカ合衆国ニューヨーク州コ  
ーニング(番地なし) 15

㉖代 理 人 弁理士 山元俊仁

㉗特許請求の範囲

1 火炎加水分解により反応して酸化物 $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ および $Sb_2O_3$ のうち少なくとも1つを生ずる少なくとも1つの気化可能な化合物をキャリアガス流に乗せてバーナ内に導入し、前記火炎加水分解によつて生ずる酸化物を、非多孔質ガラスを形成するのに必要とされる最低焼結温度以下の温度で粒子として沈積せしめ、前記粒子を多孔質プリフォームとなし、そのプリフォームを前記最低焼結温度とその温度よりも200℃だけ高く1600℃を越えない温度との間の温度に加熱して前記プリフォームを融合合体せしめることにより、酸化物 $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ および $Sb_2O_3$ のうち少なくとも1つを0.1重量%以上の量だけ含有し、かつ例えば鉄およびアルカリ金

属イオンのようなガラス品質に悪影響を及ぼす不純物を10ppmを超えない量だけ有する非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を形成することを特徴とする非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を製造する

5 方法。

2 火炎加水分解により反応して酸化物 $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ および $Sb_2O_3$ のうち少なくとも1つを生ずる少なくとも1つの気化可能な化合物を、火炎加水分解により反応して酸化物 $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ および $Nb_2O_5$ のうち

の少なくとも1つを生ずる少なくとも1つの気化可能な化合物とともにキャリアガス流に乗せてバーナ内に導入し、前記火炎加水分解によつて生ずる酸化物を、非多孔質ガラスを形成するのに必要とされる最低焼結温度以下の温度で粒子として沈積せしめ、前記粒子を多孔質プリフォームとなし、そのプリフォームを前記最低焼結温度とその温度よりも200℃だけ高く1600℃を超えない温度との間の温度に加熱して前記プリフォームを融

合体せしめることにより、酸化物 $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ および $Sb_2O_3$ のうち少なくとも1つを0.1重量%以上の量だけ含有し、かつ酸化物 $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ および $Nb_2O_5$ のうち少なくとも1つを含有し、さらに例えば

鉄およびアルカリ金属イオンのようなガラス品質に悪影響を及ぼす不純物を10ppmを超えない量だけ有する非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を形成することを特徴とする非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を製造する方法。

30 発明の詳細な説明

本発明は、非多孔質の熔融酸化物ガラス物体を製造する方法に関する。特に本発明はその実質的部分が、酸化物 $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $TeO_2$ および

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ のうちの少なくとも1つを含有する非多  
孔質の熔融酸化物ガラス物体を火炎加水分解によ  
つて製造する方法に関する。

火炎加水分解法は、元来純粋なシリカ粒子を製  
造する方法として開発されたものである。もし望  
むならば、さらにこれらの粒子を、本質的に完全  
に $\text{SiO}_2$ よりなる透明なガラスを形成するべくガ  
ラス化することも可能であつた。この方法は、加  
水分解可能な化合物例えば四塩化珪素の蒸気を、  
バーナを通して燃焼ガスの炎中へ送つて加水分解  
し、次いでその加水分解生成物を分解して対応す  
る酸化物を形成する方法である。このことは、米  
国特許第2272342号公報に詳述されている。

形成された酸化物粒子は、粒子(すず)の形で  
集められて充填剤、増量剤、顔料等として用いら  
れうる。またそれらは成形用型で圧縮されるかあ  
るいはマンドレル上に集められて、その後の熱処  
理によつて融合合体せしめられかつガラス化され  
るように形づけられうる。

しかしながら、ガラス物体は、充分高い温度に  
保たれた閉鎖領域(炉)内での収集工程によつて  
直接形成されることが判明している。この場合、  
通常 $1750^\circ \sim 1850^\circ\text{C}$ の温度に加熱した室  
内で回転する基体上に、ガラス状の粒子を直接沈  
積せしめることによりガラス物体が形成される。  
このような従来の方法においては、粒子が単一の  
工程あるいは方法で透明なガラスの固体として収  
集される。このような従来の直接的なガラス化・  
収集法は明白な利点を有するので、熔融シリカガ  
ラス、特に熔融シリカおよび二酸化チタン添加の  
シリカの大容量の物体を火炎加水分解によつて製  
造する標準的商業的製造方法として採用されるに  
至っている。

少量の添加用酸化物を急速に熔融シリカガラ  
ス内へ導入(ドーピング)することが望ましいこと  
が明らかにされている。混合蒸気を用いる方法は、  
米国特許第2239551号公報および米国特許  
第2326059号公報に記載されている。更に  
最近の特許である米国特許第3334982号公  
報には、この方法で作られた0.5%迄の二酸化ゲ  
ルマニウム( $\text{GeO}_2$ )を含有する熔融シリカガラ  
スを含む種々の添加物を含むガラスが記載されて  
いる。

ガラス組成は、酸化物を基準として表わされる

のが慣例となつている。多成分系ガラスでは、溶  
融するとガラスとなる原料バッチにもとづいてあ  
るいはそれに対応して、組成比が計算される。  
火炎加水分解法によつて作られた熔融酸化物型の  
ガラスの場合には、典型的な原料は塩化物の蒸気  
である。したがつて、別に指示されない限り、こ  
の型の混合酸化物ガラス中の酸化物の相対的組成  
比は、バーナの炎中に導入される塩化物蒸気の相  
対的量から従来の方法で計算される。

本発明は、直接的ガラス化によつて製造されか  
つ種々のドーブ剤を含む熔融シリカを研究するこ  
とによつて得られたものである。これらのガラス  
には、特にドーブ剤としてゲルマニア( $\text{GeO}_2$ )を  
含有する熔融シリカガラスが含まれている。実質  
的な量の塩化ゲルマニウムを四塩化珪素と混合す  
ることは可能であろう。しかしながら、従来の方  
法によつて得られる熔融シリカガラスは、混合物  
へ供給された塩化ゲルマニウムの量とは無関係に、  
常に0.1%より少ない量の $\text{GeO}_2$ しか含んでいな  
いことが判明した。例えば、7重量%の $\text{GeO}_2$ を  
含む二成分系熔融シリカガラスを生成するように  
配合した塩化物の混合物から実際に生成したガラ  
スは、化学分析によつて測定すると、約0.03重  
量%の $\text{GeO}_2$ しか含んでいなかった。

他の添加物、特に $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ および $\text{TeO}_2$   
についてのその後の研究では、これらの酸化物が、  
 $\text{GeO}_2$ と同様の反応を示した。すなわち、これら  
の酸化物も、ガラス物体として直接的に収集する  
従来の方法によつては、それらのかなりの量を溶  
融シリカガラス内へドーブすることは不可能であ  
つた。

炉全体の温度を $1750^\circ \sim 1850^\circ$ とした場  
合の燃焼炎の温度は、関与する酸化物がガラス化  
するよりは揮発し易いような充分高い温度である  
ことが理論づけられうる。これは有効蒸気圧のデ  
ータによつて裏づけされている。そのようなデー  
タによつても、本発明において用いられるような  
低い温度で、少なくとも実質的な程度に、同様な  
揮発が生ずることは予測される。何れにしても、  
従来の熔融シリカ製造法によつて、上述のような  
ガラスを製造することは不可能であつた。

勿論、従来のバッチ熔融法(batch melting)  
によつても $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスを製造しうる  
ことは知られている。そのようなガラスおよびそ

5

れを製造するための溶融法は、例えば米国特許第3542572号公報に記載されている。しかしながら、火炎加水分解法によつて製造される溶融酸化物型(fused oxide type)のガラスは、その不純物含有量が、通常の溶融法で得られるガラスの不純物含有量よりもかなり低い水準にある。例えば火炎加水分解によつて製造される溶融酸化物ガラスは、10PPmより低い不純物水準を示す。これに反し、バッチ溶融法によるガラスでは、比較的純粋な場合でも、0.01~0.1重量%すなわち100~1000ppmの範囲の不純物水準にある。ここで不純物とは、故意に添加されたものではなくかつ一般に生成物の性質に悪影響を与える物質を意味する。特に関係が深いのは遷移金属例えば鉄で、これは光学的透過性を甚だしく阻害し、またアルカリ金属イオンは失透傾向を助長するものである。

本発明者、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のうちの少なくとも1つを含む溶融酸化物型のガラスを、従来の直接的なガラス化・収集法によつてはこれらの酸化物を含ませることができないことが実験済みであつたにもかかわらず、製造しうることを発見した。特に、本発明者は、酸化物を粒子として沈積せしめ、この粒子を多孔質プリフォームとなし、次いでこの多孔質プリフォームを融合合体せしめて固い非多孔質ガラス物体を形成せしめることにより、このような溶融酸化物ガラス物体を製造しうることを見出した。この場合、温度はいかなるときでも約1600℃を超えてはならず、特に融合合体工程における温度は、そのガラスの最低焼結温度とその温度よりも200℃だけ高い温度との間の範囲に維持されなければならない。

したがつて、本願第1番目の発明は、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ からなる群から選択された少なくとも一種の酸化物を化学分析で測定して0.1重量以上の量だけ含有し、かつガラスの品質に悪影響を与える陽イオン不純物を10ppmを超えない量だけ有する非多孔質の溶融酸化物ガラス物体を得ることを目的とし、燃焼バーナの炎内で火炎加水分解により反応して対応する酸化物 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ へ変換しうるゲルマニウム、磷、テルルおよびアンチモンの気化可能な化合物のうちの少なくとも一

6

種類の蒸気をキャリアガスに乗せて燃焼バーナの炎内に導入し、すなわちそのような化合物をバーナの炎内に導入し、それらの化合物を炎内で加水分解により酸化物に変換し、それら酸化物を、非多孔質ガラスを形成するのに必要とされる最低焼結温度以下の温度で、支持体上に粒子として沈積せしめて多孔質プリフォームとなし、そのプリフォームを、前記最低焼結温度とその温度より200℃だけ高かつ1600℃を超えない温度との間の温度で、加熱処理してプリフォームを融合合体せしめて非多孔質の酸化物ガラス物体を形成するという非多孔質の酸化物ガラス物体の製造方法を提供するものである。

本願第1番目の発明によつて得られる非多孔質の酸化物ガラス物体のうち、最も単純な形式は、酸化物 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のうちの一種のみからなるガラスである。このようなガラスを製造する場合には、燃焼バーナの炎内で火炎加水分解により反応して酸化物を生ずる気化可能な化合物として、入手し易いこと、便利さおよびコストの点から、塩化物が用いられる。しかしながら、塩化物以外の化合物も、それらの物質を化学的に熟知している者によつて用いられることは明らかである。適合性の広いキャリアガスを、塩化物あるいは他の選択された気化可能な化合物をいれた容器内に通し、この化合物の蒸気をキャリアガスに乗せてバーナ内へ送ることにより、ガス・蒸気混合物がバーナ内を通り、バーナの炎によつて加水分解されて対応する酸化物を生ずる。

酸化物粒子を沈積せしめて直接透明ガラス物体を形成する従来の製造方法は、この際全く役に立たない。従来の方法によつても、精密な温度制御によつて少量のガラス状酸化物を収集することは可能であるが、失われる量があまりにも多い。しかも混合物中の組成を制御することはきわめて困難である。

本発明においては、酸化物(一種または多種)は、密に詰つたガラス状粒子からなる多孔質プリフォームとして粒状で収集されなければならない。これは加熱された室内でなされうが、形成され沈積された粒子の融合合体が生じないようにしなければならない。したがつて、それら粒子は室温で収集されてもよく、これは一般に明白な理由から

ら好ましいことである。

このようにして形成された粒子状の多孔質プリフォームを加熱処理によつて融合合体せしめれば、対応する形状を有するがより縮小された非多孔質ガラス物体になる。本発明によれば、そのような処理温度は1600℃を超えてはならない。さらに、この多孔質プリフォームはガラスの最低焼結温度とそれより200℃だけ高い温度との間の温度で加熱されなければならない。最低焼結温度とは、粒子状ガラス酸化物の粒子からなる物体が、ほとんどい時間内で非多孔質ガラス物体へ融合合体しうる最低温度のことである。

本願第1番目の発明によつて単一酸化物のガラスを作る場合、酸化物の損失を防ぐ相互作用あるいは結合が存在しないので、温度の限定は特に重要である。何故ならば、より高い温度では酸化物は沈積しないで失われてしまうからである。

次に本願第1番目の発明の具体的な実施例を、純粋なゲルマニア( $\text{GeO}_2$ )ガラスの製造方法によつて説明しよう。

まずキャリアガスとして動作する乾燥窒素ガス( $\text{N}_2$ )流を、液体四塩化ゲルマニウム( $\text{GeCl}_4$ )が一定水準充たされたタンク内に、約1200cc/分の割合で気泡として通した。 $\text{GeCl}_4$ は約45℃の温度に保たれていた。この $\text{N}_2$ と気化された $\text{GeCl}_4$ との混合物を、約4800cc/分の割合で流れる天然ガス流と同じく約4800cc/分の割合で流れる酸素流との混合された混合ガスが供給されている燃焼バーナ内に導入した。

一方、従来のガラス溶融および再引張り法により12.7mm(5インチ)、径5mmの棒に作成した100%ゲルマニア( $\text{GeO}_2$ )ガラスを、その上に $\text{GeO}_2$ 粒子またはすすの沈積のための支持体としてバーナの面から約1.4cm(5 $\frac{1}{2}$ インチ)離れたところに回転運動および並進運動可能に配置した。そのようなガラス棒は、沈積されるすすと熱膨張係数が大きく異なるために用いられた。酸化物粒子の沈積中、 $\text{GeO}_2$ ガラス棒を約60rpmで回転せしめ、かつ約30cm(12インチ)/分の速度でバーナ下で往復並進運動を行なわしめた。2時間後、 $\text{GeO}_2$ 粒子からなる比較的緻密な多孔質プリフォームが、約5cm(2インチ)の径で生成した。

次にバーナへ導入されていた $\text{N}_2$ と気化された

$\text{GeCl}_4$ の混合物の流れを止め、プリフォームで被覆された支持体を、950℃で作動しているヘリウム雰囲気含有炉内へ長手方向に導入した。そのプリフォームで被覆された支持体を炉内へ導入する速度は、約6.4mm( $\frac{1}{4}$ インチ)/分で、次第に完全な融合合体がなされた。最終焼結物体は、約2.5cm(1インチ)の径を有し、本質的に気泡を含まず光学的に透明であつた。

本願第1番目の発明には、酸化物 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のうちの二種類を混合した二成分系ガラスの製造方法も含まれる。例えば $\text{GeO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 系および $\text{GeO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスもこの方法により製造しうる。この場合、適当な気化可能な化合物の蒸気を混合して適当な混合割合を有する混合蒸気を形成してもよく、この混合蒸気をキャリアガス流に乗せてバーナ内に導入し、そこで混合蒸気を加水分解して対応する酸化物を生成せしめればよい。例えば、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 系のガラスは次のようにして製造しうる。すなわち、塩化ゲルマニウムと塩化アンチモンの蒸気を所定の割合で混合し、その混合蒸気をキャリアガス流に乗せて燃焼バーナ内に導入する。この場合にも多孔質プリフォームの形で粒子を集め、これを与えられたガラスの最低焼結温度とそれより200℃高い温度との間の温度で融合合体せしめればよい。

次に本願第2番目の発明は、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ からなる群から選択された少なくとも一種類の酸化物を化学分析で測定して少なくとも1重量%以上の量だけ含有し、かつ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなる群から選択された少なくとも一種類の酸化物を含有し、さらにガラスの品質に悪影響を与える陽イオン不純物を10ppmを超えない量だけ有する非多孔質の溶融酸化物ガラス物体を得ることを目的とし、燃焼バーナの炎内で火炎加水分解により反応して対応する酸化物 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ へ変換しうるゲルマニウム、磷、テルルおよびアンチモンの気化可能な化合物のうちの少なくとも一種類の蒸気を、火炎加水分解により反応して対応する酸化物 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ へ変換しうるシリコン、チタン、アルミニウム、タリウムおよびニオブの気化可能な化合物のうちの少なくとも一種類の蒸

気とともにキャリアガスに乗せて燃焼バーナの炎内に導入し、すなわちそのような化合物を炎内で加水分解により酸化物に変換し、これら酸化物を、非多孔質ガラスを形成するのに必要とされる最低焼結温度以下の温度で、支持体上に粒子として沈積せしめて多孔質プリフォームとなし、そのプリフォームを、前記最低焼結温度とその温度よりも200℃だけ高くかつ1600℃を超えない温度との間の温度で、加熱処理してプリフォームを融合合体せしめて非多孔質の酸化物ガラス物体を形成するという非多孔質の酸化物ガラス物体の製造方法を提供するものである。

本願第2番目の発明における最も重要な特徴は、第1群の酸化物すなわち $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のうちの1つが、不揮発性の第2群の酸化物すなわち $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のうちの1つと混合された二成分系ガラスを製造しうることである。特に興味があるのは $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスである。これらの二成分系ガラスを製造するには、塩化ゲルマニウム( $\text{GeCl}_4$ )のような適当な第1の化合物の蒸気を、四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ )のような第2の化合物の蒸気または他の適当なソースと所定の割合で混合し、この混合物を上述したような方法によつて燃焼バーナの炎内に導入し、希望する酸化物の混合物を生成せしめればよい。

本願第2番目の発明の実施例については、シリカガラス系特に $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスの製造方法によつて後述する。しかしながら、本願第2番目の発明は、他の二成分系ガラスをも含み、更に三成分系および多成分系ガラスの製造方法にも及ぶものである。

本願第1および第2番目の発明を実施する場合、多孔質プリフォームを徐々に最大温度の領域又は線を通過させることにより融合合体せしめることが望ましい。このような方法により、その多孔質プリフォームは、一方の端から他方の端に向つて徐々に融合合体し、気孔内のガスは徐々にそのプリフォームから除去されてプリフォーム内に捕捉されることがなくなる。これによつて、円滑な光の透過を阻害するおそれのある物理的欠陥のない清澄な透明体を得られる。

次に本願第2番目の発明によつて得られた熔融酸化物ガラス物体について特定の具体例および図

面を参照して説明するが、これは限定でなく例示のためである。

第1図および第3図は、二成分系ガラスの酸化物組成比と屈折率との関係を示すグラフであり、第2図は $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスの酸化物組成比と最低焼結温度との関係を示すグラフである。

$\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系の熔融酸化物ガラスは、 $\text{GeO}_2$ 対 $\text{SiO}_2$ の組成比の増大に比例して比較的急激に屈折率が增大するので特に興味がある。このことは、希望する光伝導が得られるように、種々の屈折率を有する複数のガラスが既知の方法で組合せられた光ファイバを製造する場合に特に重要である。この場合、きわめて高い化学的純度のみならず、同じような化学的組成およびその他の物理的性質を有するガラスを用いることが要求される。従来は、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスが用いられてきたが、コーニング・グラス・ワークスの英国特許第1213603号公報に記載されているように、これらは、チタンイオンの価電子状態が不安定なため、完全には満足できないものであつた。 $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスはこの種の不安定さを有していない。

第1図は、 $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスの $\text{GeO}_2$ の重量%を横軸にとつたものであり、左端の純粋 $\text{SiO}_2$ から右端の純粋 $\text{GeO}_2$ まで組成を変えた場合を示している。縦軸はナトリウムのD線( $\text{nd}$ )の波長における屈折率を示す。グラフ上のプロットされた小円は、製造かつ実際に屈折率測定が行なわれた特定のガラス組成を示すものである。

第2図は、 $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系のガラス組成を、第1図と同様に横軸にとつたものであり、縦軸は $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスの最低焼結温度を示している。したがつて、第2図は、所定の組成を有する多孔質プリフォームを熱処理して、ほどよい時間内で対応する形状の清澄な透明ガラス物体に変えることができる最低の温度を示している。最低焼結温度は、純粋 $\text{GeO}_2$ における約900℃から純粋 $\text{SiO}_2$ における約1400℃迄変化するが、 $\text{GeO}_2$ の実質的損失を避けるための限界と考えられる1600℃より低いことが分る。この場合も、グラフ上にプロットされた小円は、所定の組成を有する特定のガラスに対して実際に測定された温度を示すものである。

融合合体のための最高温度である1600℃の

11

温度は、この温度でまたはその近くの温度で、すべてのガラスが首尾よく融合合体しうることを意味するものでないことが理解されるであろう。すなわち、第2図に示されているような900°~1100°の範囲の最低焼結温度を有するガラスは、一般に1100°~1300°の範囲より実質的に高い温度で加熱してはならない。それより高い温度では、酸化により材料損失を受けるのみならず、ガラスが落ちたり形がくずれたりする傾向を示す。

第1図および第2図を参照して説明したガラスの製造に関しては、10重量%の $\text{GeO}_2$ および90重量%の $\text{SiO}_2$ からなるガラスに特定して以下に述べる。

まず35°の温度に保たれた四塩化ゲルマニウム( $\text{GeCl}_4$ )および四塩化珪素( $\text{SiCl}_4$ )の液体混合物を一定水準容れたタンクに、乾燥窒素ガスを3600cc/分の割合で気泡として通した。塩化物混合液体は、24.6重量%の $\text{GeCl}_4$ と75.4重量%の $\text{SiCl}_4$ よりなる。このような塩化物混合液体を通過した窒素ガス流は、11重量%の $\text{GeCl}_4$ と89重量%の $\text{SiCl}_4$ からなる組成を有する混合蒸気を含んでいた。このようにして生じた混合物を、パイプで燃焼バーナへ送り、そのバーナを通して天然ガス・酸素混合ガス(バーナへ供給されている)の炎内へ導入した。塩化物の蒸気は炎内で加水分解し、 $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ のすす、すなわち酸化物粒子混合物が生成した。この混合物は、約11重量%の $\text{GeO}_2$ と約89重量%の $\text{SiO}_2$ とからなる組成を有していた。

長さ12.7mm(5インチ)、径5mmの熔融シリカ棒を、酸化物すなわちすすの粒子を炎から沈積せしめる支持体として、バーナ面から18cm(7インチ)の所に配置した。この熔融シリカ支持体を、適当な保持具に取りつけ、それを60rpmで回転せしめるとともに、30cm(12インチ)/分の速度でバーナ下で前後に並進運動を行なわしめた。これによつて、支持体の表面にすすが均一に沈積した。すすが2時間沈積せしめられると、約5cm(2インチ)の径で12.7mm(5インチ)の長さのち密な多孔質ブリフオームが形成された。

酸化物の沈積をここで停止し、ブリフオームを取出し、これを6.4mm(0.25インチ)/分の速度で電気炉内へ導入した。炉はヘリウム雰囲気と

12

し、最高温度1400°に維持し、ブリフオームを炉内へ導入しながら徐々に融合合体せしめた。その結果、実質的に気泡を含まない清澄な高品質のガラスが、径約2.5cm(1インチ)、長さ12.7mm(5インチ)の寸法で得られた。化学分析によると、このガラスは10重量%の $\text{GeO}_2$ と、90重量%の $\text{SiO}_2$ からなる組成を有していた。

熔融シリカの支持体は、熱膨張係数が小さいから、酸化物粒子の収集のために用いられたが、このような物質は、約20重量%までの $\text{GeO}_2$ を含むガラスを製造する際の酸化物すすを収集する場合に用いられた。 $\text{GeO}_2$ の割合がそれより多い場合には、ガラスの熱膨張係数がかなり大きくなるから、黒鉛またはムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )の支持体を用いるのが好ましい。さらに $\text{GeO}_2$ の割合が大きい場合、特に80重量%より多い場合には、アルミナ支持棒または他のものを用いるが好ましい。熔融ゲルマニアガラス、すなわち完全に $\text{GeO}_2$ のみからなるガラスの熱膨張係数(25°~300°)は $88 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であるのに対し、上例の10% $\text{GeO}_2$ ガラスは、 $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(25°~300°)を有することに注目すべきである。

同様な方法で、径2.5cm(1インチ)、長さ15cm(6インチ)の光学的に透明なガラス物体を、5重量%の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ および95重量%の $\text{SiO}_2$ からなる組成を有するガラスで作成した。この場合には、 $\text{SiCl}_4$ を容器内で35°の温度に保ち、一方 $\text{SbCl}_3$ は別の容器内で80°の温度に保った。この場合はキャリアガスとして乾燥酸素を用い、それを $\text{SiCl}_4$ 容器には6500cc/分の割合で気泡として通し、 $\text{SbCl}_3$ 容器には12000cc/分の割合で気泡として通すことにより、各容器から希望の量の蒸気を採取した。両方のガス・蒸気流を合せ、4900cc/分の割合で流れる天然ガス流と2700cc/分の割合で流れる酸素ガス流との混合された天然ガス・酸素混合流が供給されている燃焼バーナに導入した。このようにしてバーナの炎内で生成された酸化物によつて形成されたブリフオームを、前述と同様のやり方で1300°で作動している炉内へ導入した。これにより光学的に透明なガラス物体が得られ、それを化学的に分析すると、95.6重量%の $\text{SiO}_2$ および4.4重量%の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ からなる組成を有してい

た。

表1および表2は本願第2番目の発明によつて得られた種々のガラスのデータを示したものである。各表の第1欄には、製造に際して用いられた気化可能な原料が示され、第2欄は、これら化合物の蒸気を採取するために維持された温度が示されている。表1の実施例では、それら原料はそれぞれ別の容器に容れられており、表1の第3欄には、各容器を通る酸素のキャリアガスの供給割合\*

\*がcc/分 $\times 10^4$ の単位で示されている。また表2における原料は混合物が用いられ、表2の第3欄には、その混合物の組成が重量%で示されている。表1および表2の第4欄には、形成されたプリフォームを融合合体せしめてガラス化するときの温度が $^{\circ}\text{C}$ で示されている。最後に、各実施例の酸化物系の成分とその組成が酸化物の重量%で示されている。

表 1

原 料	温 度 $^{\circ}\text{C}$	$\text{O}_2$ 供給割合	融合合体温度 $^{\circ}\text{C}$	酸化物系	分析組成 (重量%)
$\text{SiCl}_4/\text{SbCl}_5$	35/80	0.3 / 1.5	1400	$\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$	79.8 / 20.2
$\text{SiCl}_4/\text{SbCl}_5$	35/80	0.075 / 1.63	1280	$\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$	49.1 / 50.9
$\text{SiCl}_4/\text{SbCl}_5$	35/80	0.65 / 1.2	1300	$\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$	95.62 / 4.38
$\text{SiCl}_4/\text{SbCl}_5$	35/80	1.09 / 0.75	1400	$\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$	97.73 / 2.27
$\text{SiCl}_4/\text{SbCl}_5$	35/80	0.4 / 1.2	1350	$\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$	91.5 / 8.5

表 2

原 料	温 度 $^{\circ}\text{C}$	混合組成	融合合体温度 $^{\circ}\text{C}$	酸化物系	分析組成 (重量%)
$\text{SiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	22.37/77.63	1300	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	62.1 / 37.9
$\text{SiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	39.33/60.67	1300	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	52.6 / 47.4
$\text{SiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	77.94/22.06	1440	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	77.5 / 22.5
$\text{SiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	87.5 / 12.5	1450	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	85.8 / 14.2
$\text{SiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	6.65/93.35	1350	$\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	47.0 / 53.0
$\text{GeCl}_4/\text{TiCl}_4$	35/35	13.31/86.69	1300	$\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$	67.5 / 32.5
$\text{GeCl}_4/\text{TiCl}_4$	35/35	57.6 / 42.3	1300	$\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$	95.19 / 4.81
$\text{GeCl}_4/\text{TiCl}_4$	35/35	73.11/26.89	1300	$\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$	97.27 / 2.63
$\text{GeCl}_4/\text{TiCl}_4$	35/35	64.57/35.42	1400	$\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$	95.65 / 4.35
$\text{GeCl}_4/\text{TiCl}_4$	35/35	84.46/15.53	1200	$\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$	98.56 / 1.44
$\text{TiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	95.8 / 4.2	1360	$\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	60.4 / 39.6
$\text{TiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	90.6 / 9.4	1430	$\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	64.8 / 35.2
$\text{TiCl}_4/\text{PCl}_3$	35/35	73.9 / 26.1	1430	$\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	38.9 / 61.1

第3図は、第1図に対応するグラフである。縦軸屈折率( $n_D$ )を、横軸はガラスの組成を示す。種々の直線は、異なつた二成分系ガラスをそれぞれ示し、横軸の数値は、その系の第二成分の重量%を示している。勿論第一成分の重量%は、100%から第二成分の重量%を差引いたものである。プロットされたマークは、実際に熔融され測定されたガラス組成を示す。本願第2番目の発明により、火炎加水分解によつて製造しうるきわめて多

種類の新規なガラス系が得られるのみならず、種類の屈折率を有しているために特に有用なガラス系が得られることは容易に理解されるであろう。

次に上述した本願第2番目の発明によつて得られる結果とは異なる予期せざる結果が得られた場合の一連の実験について参考のために記述する。どの場合でも、ゲルマニウムと珪素の塩化物蒸気と同様な混合物を燃焼バーナ内へ導入した。すなわち、35 $^{\circ}\text{C}$ に保たれた一定水準の $\text{GeCl}_4$ —



15

$\text{SiCl}_4$  混合物の容器の中に酸素を通すことによつて、16.21重量%の $\text{GeCl}_4$ と83.79重量%の $\text{SiCl}_4$ とからなる混合物を酸素に乗せて炎内へ導入した。

まず初めに、炎内で生成した酸化物を、直接的なガラス化により熔融シリカガラスを作るために従来用いられている温度範囲(1750°~1850°C)に保たれている炉室内で回転する支持テーブル上に沈積せしめた。数時間の沈積後、得られたガラス物体を分析してみると、ほとんど純粋なシリカであつた。

次にシリカガラスの中に $\text{GeO}_2$ を残すべく、沈積およびガラス化のための炉内を1690°Cの温度に保つた。この場合も、混合酸化物が本質的に同じ条件下で生成し、3時間半後支持体上にガラス物体を形成した。しかしながら、このガラスの品質は光学的見地からは非常に悪いものであつた。酸化物はガラス化したが、光の透過を歪ませる界面を伴つた垂直の柱状体が形成される傾向を有していた。これはいわゆる「鹿の歯」(elks teeth)といわれる状態である。さらに化学分析によると、 $\text{GeO}_2$ は理論値の6.76重量%ではなく0.026重量%しか含まれていなかった。

今度は形成された酸化物を「すす」と称される粒子状で炉室外で収集した。このすすを分析すると、4.70重量%の $\text{GeO}_2$ が含有されていた。次にそのすすの試料を、プリフォームとして収集し、1550°Cの最高温度を有する炉内へ30分間導入し、徐々に焼成した。そのプリフォームを取り出してみると、完全にガラス化した物体であり、良好な光学的品質を有し、4.70重量%の $\text{GeO}_2$ を含有していた。

本発明者は本発明を効果的にする状況に対する積極的な説明を用意していないが、揮発性の差異によつて説明できる可能性がある。しかしながら、蒸気圧のデータはこれを完全に裏付けるものではない。これはおおよその沸点を示す次の表3から分るであろう。この表には、おおよその沸点および100mm.Hgの蒸気圧に対応するおおよその温度が示されている(但し $\text{TeO}_2$ の沸点のデータは得られていない。

16

表 3

酸化物	沸点(°C)	100mm.Hg 蒸気圧(°C)
$\text{GeO}_2$	1700	1500
$\text{P}_2\text{O}_5$	600	500
$\text{TeO}_2$		1100
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1570	1000

100mm.Hgの蒸気圧は、実質的揮発がその圧力に対応する温度で起きることを期待しうるのである。充分高い蒸気圧であることが認められるであろう。しかしながら、この予想される損失は、例えば $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスをそのような蒸気圧に対応する温度で融合合体するときには生じない。

本発明者は、単一の酸化物型ガラス例えば純粋の $\text{GeO}_2$ または $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ガラスの場合に、揮発が生じ易いと考え。さらに $\text{GeO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ガラスのような混合ガラスでも、揮発が生じるであろう。したがつて、材料の損失を避けるためには、収集および融合合体温度をともにできるだけ低くする必要がある。特に最低焼結温度より200°C以上高い温度では、損失が非常に大きいので、そのような温度での収集、融合合体は実用的でない。

これに反して、四種類の上述した揮発性酸化物すなわち $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 以外の不揮発性酸化物すなわち $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を含む二成分またはより複雑な成分系では、融合合体温度における蒸気圧が比較的高いにもかかわらず、少なくとも実質的程度の揮発は生じないと考えられる。この場合、揮発を制約する相互作用または結合が生じると考えられる。したがつて、 $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスは、予想される損失を生ずることなく1550°Cで融合合体することができる。しかしながら、温度がこれより高くなると、この結合は弱くなつて急速に失われ、その結果 $\text{GeO}_2$ が1700°C以下でも実質的に完全に失われるのである。

#### 図面の簡単な説明

第1図および第3図は、二成分系ガラスの酸化物組成比と屈折率との関係を示すグラフ、第2図は $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスの酸化物組成比と最低焼結温度との関係を示すグラフである。

Fig. 1

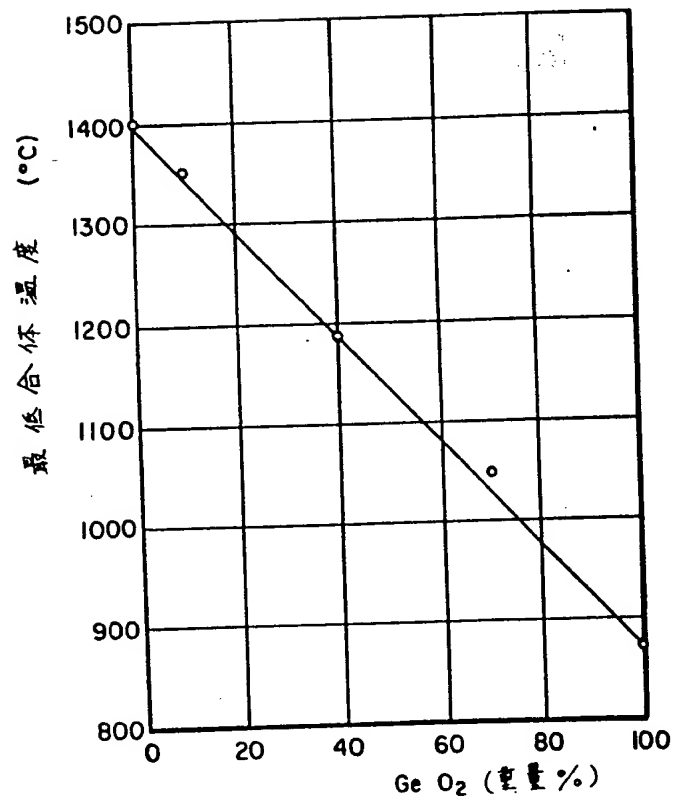
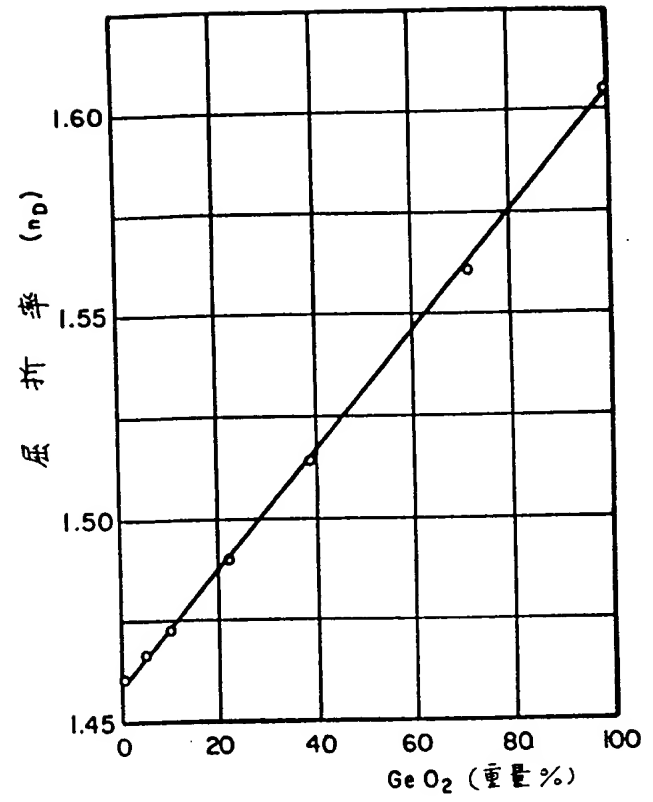


Fig. 2

